

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228221

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>		分類記号	P I	
C 0 4 B		35/46	C 0 4 B	35/46
// A 6 1 C		8/00	A 6 1 C	8/00
A 6 1 L		27/00	A 6 1 L	27/00
				C
				Z
				H
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)				
(21) 出願番号	特願平10-27630		(71) 出願人	000005832
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月9日			松下電工株式会社
				大阪府門真市大字門真1048番地
			(72) 発明者	名和 正弘
				大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体

(57) 【要約】

【課題】 十分な機械的特性を有し、かつ、体内の湿潤環境下においても特性劣化を示さない優れた生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を提供すること。

【解決手段】 セリアとチタニアを安定化剤として含み且つ少なくとも90容置%が正方晶であるジルコニア粒子からなる第1相と、アルミナ粒子からなる第2相とが分散してなる。

(2)

特開平 11-228221

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セリアとチタニアを安定化剤として含み且つ少なくとも 90 容置%が正方晶であるジルコニア粒子からなる第 1 相と、アルミナ粒子からなる第 2 相とが分散してなる生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 2】 前記第 1 相がマグネシアまたはカルシアをさらに含有する、請求項 1 に記載の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 3】 前記第 2 相のアルミナ粒子の一部が前記第 1 相のジルコニア粒子内に存在する、請求項 1 または 2 に記載の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 4】 多孔質構造を有する請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 5】 150 GPa 以下の弾性率および 170 MPa 以上の曲げ強度を示す請求項 4 に記載の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項 6】 生体親和性を有する無機材料で表面が被覆されている請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、疫病、災害などにより手足の関節機能や骨機能が失われた場合に、これらを修復するために用いられる人工関節、人工骨等の構成材料として、あるいは、老齢、疫病などによって失われた歯牙を再建するために用いられる人工歯根等の構成材料として好適に使用される生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】人工関節、人工骨、人工歯根などに用いられる生体用インプラント材料としては、ステンレス鋼、コバルトクロム合金、チタン合金などの金属材料や、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、正方晶ジルコニア多結晶 (TZP: Tetragonal Zirconium Polycrystal)、ハイドロキシアパタイト (HAP)、バイオガラスなどのセラミック材料が実用に供されてきた。しかしながら、上記金属材料は強度的には優れているが、生体組織との親和性が悪く、長期間人体中で使用すると、金属イオンが溶出し、生体組織を害する恐れがあるといった問題があった。一方、セラミック材料の中でもアルミナは、化学的に極めて安定であるが、靱性に乏しく、応用部位によっては強度的信頼性が十分でないといった問題があった。さらに、生体骨に対し弾性率が高すぎるため、生体骨とのルーズニングを起こしたり生体骨を破壊してしまったりするなど、生体用インプラント材料としては好ましくない面もあった。また、ハイドロキシアパタイト、バイオガラスなどは、骨組織と化学結合する優れた生体活性および生体親和性を示すものの、強度と靱性がアル

ミナに比べてかなり低いという問題があった。

【0003】これに対し、正方晶ジルコニア多結晶は、アルミナと比べて強度、靱性ともに優れ、弾性率もアルミナの約半分と低いので、注目されている。正方晶ジルコニア多結晶の中でも、安定化剤としてイットリア ( $Y_2O_3$ ) を 2~3 モル% 固溶した Y-TZP は、人工関節部の骨頭などに実用化され始めている。例えば、特開平 3-151978 号には、生体補綴用セラミックとして、Y-TZP/アルミナ複合焼結体が開示されている。しかし、Y-TZP は、比較的低温域 (150~300℃) において、準安定相である正方晶が単斜晶へ相転移し、変態時の体積膨張により表面性状の荒れを起したり、内部クラックの発生により著しい強度低下を引き起こしたりして劣化する本質的な問題点を抱えている。このような劣化は、水蒸気を多く含む湿潤環境下ではさらに加速される。この低温劣化挙動は、焼結体の結晶粒径に著しく依存することから、平均粒径を 0.5 μm 程度以下に制御することにより解決しようとする試みがなされている。しかし、Y-TZP を体内に長期間埋め込むと、環境温度が約 37℃ と低温であっても、湿潤環境下のために相転移が徐々に起こり、表面性状の荒れや強度低下が起こることが常に懸念される。これに対し、安定化剤としてセリアを固溶した正方晶ジルコニア多結晶 (Ce-TZP) は、Y-TZP と比べて、安定化剤の相違により本質的に低温劣化を起こさないことが実証されており、かつ、高靱性である。しかし、Ce-TZP は、Y-TZP と比べて強度及び硬度が著しく低いので、生体用無機材料としては全く実用化されていない状況下にあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、十分な機械的特性を有し、かつ、体内の湿潤環境下においても特性劣化を示さない優れた生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体は、セリアとチタニアを安定化剤として含み且つ少なくとも 90 容置%が正方晶であるジルコニア粒子からなる第 1 相と、アルミナ粒子からなる第 2 相とが分散してなる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。以下では、まず、本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を構成する各相について順次説明し、その後、焼結体全体の構成について説明する。第 1 相のジルコニア粒子の 90 容置%以上 (好ましくは 95 容置%以上) は、正方晶の結晶相からなる。たとえ単斜晶が生成したとしても、その割合は 10 容置%以下に抑制されているため、応力誘起相転移に基づく高強度・高靱性が得られる。

(3)

特開平11-228221

3

4

【0007】ジルコニア粒子に含まれるセリア(CeO<sub>2</sub>)およびチタニア(TiO<sub>2</sub>)は、いずれも正方晶ジルコニアの安定化剤として作用し、チタニアの添加は、正方晶から単斜晶へ応力誘起相転移する臨界応力を上昇させることで、さらなる高強度化に寄与する。第1相のジルコニア粒子中、セリアの含有量は、特に限定はされないが、たとえば、ジルコニア全量に対し、好ましくは8~12モル%、より好ましくは10~12モル%である。この含有量が8モル%未満だと、準安定相である正方晶化が不十分となって単斜晶が支配的に多くなり、焼結した後に割れたり、マイクロクラックが内在した試料となったりしやすく、著しい強度劣化を示す恐れがあり、12モル%を超えると、高温安定相である立方晶が出現し始め、正方晶量が90容量%未満となり、充分な強度・靱性が得られなくなる恐れがある。

【0008】また、チタニアを含有させることは、上記安定化剤としての高強度化への寄与に加え、ジルコニア粒子の粒成長を促進させる効果を生じ、焼結過程においてジルコニア粒子内に、より多くのアルミナ粒子を分散させることができ、さらなる高強度化を図るために有効である。ここで、チタニアの含有量は、特に限定されるわけではないが、たとえば、ジルコニア全量に対し、0.02~4モル%の範囲に留めることが望ましく、さらに好ましくは0.05~1モル%である。チタニアの含有量が0.02モル%未満では、充分なジルコニアの粒成長効果が得られず、また、4モル%を超えると、ジルコニア粒子の粗大化により、著しい強度低下をもたらすことがあるため好ましくない。

【0009】ジルコニア粒子からなる第1相には、マグネシア(MgO)またはカルシア(CaO)がさらに含まれていることが好ましい。これらは、正方晶ジルコニアの安定化剤として作用して高強度・高靱性化に寄与することに加え、後述の第3相である針状結晶の生成に寄与する添加剤としての役割も有する。第1相中にマグネシアまたはカルシアが含まれる場合、その含有量は、特に限定はされないが、たとえば、ジルコニア全量に対し、好ましくは0.01~0.1モル%、より好ましくは0.05~0.1モル%である。この含有量が0.01モル%未満だと、安定化剤としての高強度化への寄与、および、第3相である針状結晶の生成への寄与が少なくなる恐れがあり、0.1モル%を超えると、第3相である針状結晶が大きく成長して強度の低下をもたらす恐れがある。

【0010】第1相であるジルコニア粒子は、上記のように、ジルコニア、セリアおよびチタニアの必須成分だけからなる3成分系でもよいし、あるいは、これにマグネシアおよびカルシアのいずれか一方を加えた4成分系とすることもできる。また、第1相には、微量の不純物がさらに含まれていても差し支えない。次に、本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体の第2相であ

るアルミナ粒子について説明する。

【0011】第2相を構成するアルミナ粒子は、その一部が焼結過程で第1相のジルコニア粒子内に取り込まれることでジルコニア粒子内に存在することが、ジルコニア粒子自身を強化して複合焼結体の高強度化を図る点で好ましい。そのためには微細なものでなければならず、出発原料の平均粒径は、好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.2μm以下、さらに好ましくは0.1μm以下である。また、ジルコニア粒子内に取り込まれた効果が十分に発揮できるためには、ジルコニア粒子内に存在するアルミナ粒子は、ジルコニア系複合セラミック焼結体中の全アルミナ粒子に対し、好ましくは2数%以上であり、その割合は、多ければ多い程好ましい。

【0012】ジルコニア系複合セラミック焼結体中、アルミナ粒子の含有量は、特に限定されるわけではないが、たとえば、焼結体全体に対し、好ましくは0.5~50容量%、さらに好ましくは30~40容量%である。アルミナ粒子の含有量が0.5容量%未満では強度・靱性向上の効果が少なく、40容量%を超えると、アルミナ粒子同士が互いに焼結し、ジルコニア粒子内に取り込まれるアルミナ粒子が減少するため、緩やかな強度・靱性低下を示し、さらに、50容量%を超えると、アルミナがマトリックスとなるため、著しい強度・靱性の低下を示すようになる。

【0013】本発明では、特に限定するものではないが、ジルコニア系複合セラミック焼結体中に、Ce、AlおよびOからなる群から選ばれた少なくとも2種とMgまたはCaとを構成元素として含有する複合酸化物の針状結晶相からなる第3相がさらに分散していることが靱性値向上の観点から好ましい。この第3相を構成する針状結晶相は、セリア、アルミナの少なくとも一方と、マグネシアまたはカルシアとが焼結過程で反応を起こして生成したものである。この針状結晶は、焼結体中のクラックの進展を阻止し、靱性の低下を抑制する作用を有している。しかし、この針状結晶相が多すぎると、破壊源の増大をもたらす、強度が低下するため、マグネシアまたはカルシアの含有量を前述の範囲に留めることが望ましい。

【0014】なお、上記第1相および第2相(必要に応じ、さらに第3相)の他に微量の不純物がさらに含まれていても差し支えない。次に、本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体の全体の構成について説明する。ジルコニア系複合セラミック焼結体が微細な構造を持つ場合、その弾性率は、200GPa以上と生体骨に比べて極めて高い。そのため、ジルコニア系複合セラミック焼結体を人工骨に適用する場合は、多孔質構造にすることにより弾性率の低下を図ることが望ましい。バイオガラス等の場合、このような多孔質化を行うと機械的強度が大幅に低下し、人工骨等として使用できなくなるが、本発明にかかる生体用ジルコニア系複合セラミック

(4)

特開平 11-228221

5

焼結体は、このような大幅な強度低下を起こさないもので、好ましい。多孔質構造にしたジルコニア系複合セラミック焼結体の弾性率の範囲は、生体骨の弾性率が約300GPaであることから、150GPa以下が好ましい。より好ましくは30～100GPaである。多孔質の形態は、特に限定されるものではないが、例えば、バルク全体が均質に多孔質なもの、あるいは、中心部が緻密で表面部が多孔質なもの、さらには、その気孔分布が中心部から表面部に向かって連続して増加した傾斜機能的なもののいずれであっても構わない。また、ジルコニア系複合セラミック焼結体のような生体用無機材料を骨組織に使用する場合、生体骨の曲げ強度が約170MPaと見積もられることから、多孔質構造にした場合のジルコニア系複合セラミック焼結体の曲げ強度は、好ましくは170MPa以上、より好ましくは300MPa以上である。従って、多孔質の形態は、多孔質化による強度低下分を考慮し、適切な形態が選択されることが望ましい。本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体は、前述のY-TZPおよびアルミナと比較し、極めて高い弾性値を有するため、生体骨に近い弾性率まで多孔質化しても、それによる強度低下を最小限に留めることができ、生体骨以上の強度が得られる特徴を有する。

【0015】ジルコニア系複合セラミック焼結体は、それ自身、生体骨とは融合しない生体不活性なものであるため、人工関節、人工骨、人工歯根等に適用する場合は、生体親和性を有する無機材料で焼結体表面が被覆されていることが望ましい。生体親和性を有する無機材料としては、特に限定はされないが、たとえば、ハイドロキシアパタイト(HAP)、リン酸三カルシウム(TCP)、バイオガラスなどのリン酸カルシウム系無機材料；デオキシサイトなどのアルカリ土類金属酸化物(CaO、MgO、SrO、BaO等)とSiO<sub>2</sub>とを含有する非リン酸カルシウム系無機材料等が挙げられる。

【0016】次に、本発明に係る生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体の特徴である粒内複合化(いわゆるナノ複合化)に関する高強度化のメカニズムについて考察を加える。セリア・チタニア安定化正方晶ジルコニアの結晶粒内に取り込まれた微細なアルミナ粒子はジルコニア結晶粒内に熱膨張差に起因する局所的な残留応力場を形成する。この残留応力場は、正方晶から単斜晶へ応力誘起相転移する臨界応力の増大をもたらす。高強度化に寄与する。さらに、前記残留応力場はジルコニア結晶粒内に転位および転位がバイルアップしたサブグレインバウンダリーを形成し、結晶粒子の細分化による高強度化をもたらす。以上のように、ジルコニア結晶粒内に熱膨張率の異なる第2相を複合化することは著しい高強度化を可能にする上で非常に重要であり、上記のようなナノ複合化の具現化により、前述した従来のセリア安定化正方晶ジルコニア(Ce-TZP)の低強度および低靱度を前述のイットリア系正方晶ジルコニア(Y-TZ

6

P)を超えるレベルまで改善することが可能である。

【0017】次に、本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する方法について説明する。本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体は、特に限定されるわけではないが、たとえば以下の方法により製造することができる。まず、セリアおよびチタニアと、マグネシアまたはカルシアとを含有するジルコニア粒子を生成する第1成分と、アルミナ粒子を生成する第2成分および有機結合剤、水、可塑剤等を適宜混練することにより、原料混合物を作製する。次に、得られた混合物を所望の形状に成形する。この時、成形工程としては、得ようとするジルコニア系複合セラミック焼結体の使用目的に応じ、プレス、押し出し、射出成形等のいずれの方法を用いてもよい。たとえば、人工(股)関節の構成部材である骨頭ボールに用いるジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する場合は、上記混合物をプレス成形後、得られたプレス成形体を所望の形状に機械加工する。また、膝関節等の複雑な形状を有する部材に用いるジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する場合は、上記混合物を所望の形状に射出成形する。このようにして得られた各成形体は、必要に応じ脱脂した後、酸化あるいは気酸化雰囲気中、高温(たとえば1300℃以上)で常圧焼結することにより、目的とする生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を作製することができる。ここで、焼結方法は、常圧焼結に限定されるものではなく、たとえば、ホットプレス焼結、ガス圧焼結、熱間静水圧加圧焼結(HIP)等のいずれの方法も適用できる。なお、生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を人工関節の構成部材等の各種移動部材に使用する場合

は、摺動面となる面を鏡面研磨する。

【0018】本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体のうち、多孔質構造を有するものの製造方法については、特に限定はされないが、例えば、多孔質の骨格を有する有機物をベースに成形体を作製し、焼結時に有機物を除去することにより多孔質焼結体を得る方法などが適用できる。具体的には、たとえば、セリアおよびチタニアと、マグネシアまたはカルシアとを含有するジルコニア粒子を生成する第1成分と、アルミナ粒子を生成する第2成分および有機結合剤、水、可塑剤等を適宜混合して得られた混合物を、アクリル、ポリエチレンなどの有機物からなるマイクロビーズ状、メッシュ状、ファイバー状、ワイヤー状などの気孔形成用材料とともに成形し、その後、焼結時に、加熱により前記気孔形成用材料を揮発除去すればよい。なお、得られる多孔質焼結体の気孔率および形態は、前記気孔形成用材料の容重%およびその構造を工夫することにより制御できる。また、多孔質構造の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体を製造する方法は、上述したものに限定されるものではなく、例えば、前記気孔形成用材料の代わりに、N-ニトロソ系、アゾ系、ヒドラジン系などの有機発泡剤

7

を用い、これを上記原料に混合し、その後、焼結時に加熱により上記発泡剤を発泡させて気孔を形成させるようにしてもよい。

【0019】本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体のうち、生体親和性を有する無機材料で表面が被覆されたものの製造方法については、特に限定されるものではないが、たとえば、上記の方法により得られた緻密～多孔質状のジルコニア系複合セラミック焼結体の外表面を、プラズマスプレー法、プラズマ溶射法、火炎溶射法などの方法により、生体親和性を有する無機材料で被覆すればよい。なお、被覆方法は上記方法に限定されるものではなく、例えば、生体親和性を有する無機成分を含むコーティング材を、スラリー塗布法、スラリー加圧含浸法、ゾル・ゲル法などにより塗布した後、乾燥、焼結する方法により、生体親和性を有する無機質層を焼結体表面に形成することも可能である。なお、被覆強度を確保するため、被覆前処理として、サンドブラスト、化学エッチングなどにより、焼結体表面を粗面化しておくことが望ましい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

<実施例1～2>ジルコニア全量に対してセリアを表1に示す量含有する比表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ のジルコニア粉末に比表面積 $25\text{ m}^2/\text{g}$ のチタニア粉末をジルコニア全量に対して表1に示す量添加してなる混合粉末を、エタノールを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。粉末を乾燥後、大気中、 $950^\circ\text{C}$ で3時間仮焼した。得られた仮焼粉末に平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ -アルミナ粉末をジルコニア系複合セラミック焼結体全体に対して30容置%となるように添加し、エタノールを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、 $10\text{ MPa}$ の条件下で一軸加圧プレスおよび $150\text{ MPa}$ の条件下で冷間静水圧プレス成形することにより、成形体を得た。この成形体を大気中、 $1500^\circ\text{C}$ 、2時間の条件下で常圧焼結した。

【0021】得られた焼結体を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡で観察したところ、一部微細なアルミナ粒子がジルコニア結晶粒内に存在していることが確認された。また、研磨面を熱処理した焼結体を用い、走査型電子顕微鏡により、ジルコニアおよびアルミナの平均粒径をインターセプト法により求めた。次いで、焼結体を切断、研削加工、表面研磨して、端面がフラットな研磨品とし、JIS-R1601に規定された方法により室温における3点曲げ強度を、1F法により破壊靱性値をそれぞれ測定した。また、X線回折により結晶相を同定したところ、ジルコニア結晶相は95容置%以上の正方晶および5容置%以下の単斜晶からなり、立方晶は認められないことを確認した。さらに、全アルミナ粒子に対するジルコニア粒内に存在するアルミナ粒子の割合

(5)

特開平11-228221

8

(R)を求めた。ここで、この割合は、透過型電子顕微鏡、または、研磨面を熱処理した焼結体を用い走査型電子顕微鏡により観察し、その視野に存在するすべてのアルミナ粒子の個数(S)と、ジルコニア粒内に存在するアルミナ粒子の個数(n)とを数え、式 $R(\%) = (n/S) \times 100$ に従って算出した。また、 $200^\circ\text{C}$ 、水蒸気雰囲気下、1気圧に24時間保持した場合の端面の経時変化を調べる超過飽水熱試験を行った。

【0022】以上の結果を表1～2に示す。

<実施例3～6>ジルコニア全量に対してセリアを表1に示す量含有する比表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ のジルコニア粉末に、比表面積 $25\text{ m}^2/\text{g}$ のチタニア粉末と、平均粒径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシアまたはカルシアとをジルコニア全量に対して表1に示す量添加してなる混合粉末を、エタノールを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。粉末を乾燥後、大気中、 $950^\circ\text{C}$ で3時間仮焼した。得られた仮焼粉末に平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ -アルミナ粉末をジルコニア系複合セラミック焼結体全体に対して表1に示す量となるように添加し、エタノールを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後は、

実施例1と同様にして焼結体を得た。

【0023】得られた焼結体を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡で観察したところ、一部微細なアルミナ粒子がジルコニア結晶粒内に存在していることが確認された。また、焼結体中に、Ce、AlおよびOからなる群から選ばれた少なくとも2種とMgまたはCaとを構成元素として含有する複合酸化物の針状結晶相からなる第3相がさらに分散していることが確認された。

【0024】得られた焼結体について実施例1と同様の方法で各種物性測定と超過飽水熱試験を行った結果を表1～2に示す。

<比較例1>従来の生体用無機材料に用いられているイットリア3モル%添加のジルコニア焼結体(3Y-TZP)を実施例1と同様にして得、実施例1と同様の方法で各種物性測定と超過飽水熱試験を行った結果を表1～2に示す。

<比較例2>セリア12モル%添加のジルコニア焼結体(12Ce-TZP)を実施例1と同様にして得、実施例1と同様の方法で各種物性測定と超過飽水熱試験を行った結果を表1～2に示す。

<実施例7～17>実施例1で得られた混合粉末(成形直前のもの)に、ビーズ径 $60\text{ }\mu\text{m}$ のアクリル製の球形ビーズ(商品名「マイクロスフェアM-500」、メーカー名「松本油脂製薬(株)」)をジルコニア系複合セラミック焼結体全体に対して表3に示す量となるように添加し、エタノールを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。その後乾燥して得られた混合粉末を、 $10\text{ MPa}$ の条件下で一軸加圧プレスおよび $150\text{ MPa}$ の条件下で冷間静水圧プレス成形することにより、成形体を得た。この成形体を大気中、 $800^\circ\text{C}$ まで徐々に昇

9

温してアクリル成分を除去した後、1500℃、2時間の条件下で高圧焼結することにより、多孔質のジルコニア系複合セラミック焼結体を得た。

【0025】得られた焼結体の室温での3点曲げ強度および弾性率（ヤング率）を実施例1と同様の方法で測定した結果を表3に示す。

<比較例3～13>実施例7～17において、実施例1で得られた混合粉末（成形直前のもの）の代わりに、イットリア3モル%添加のジルコニア粉末を用いた以外は実施例7～17と同様の方法で多孔質のジルコニア系複合セラミック焼結体を得た。

【0026】得られた焼結体の室温での3点曲げ強度および弾性率（ヤング率）を実施例1と同様の方法で測定した結果を表4に示す。

<比較例14>平均粒径0.2μmのα-アルミナ粉末を、実施例1と同様の方法で成形、焼結することにより、アルミナ焼結体を得た。

【0027】得られた焼結体の室温での3点曲げ強度および弾性率（ヤング率）を実施例1と同様の方法で測定した結果を表5に示す。

<比較例15～25>実施例7～17において、実施例1で得られた混合粉末（成形直前のもの）の代わりに、平均粒径0.2μmのα-アルミナ粉末を用いた以外は実施例7～17と同様の方法で多孔質のアルミナ焼結体を得た。

【0028】得られた焼結体の室温での3点曲げ強度および弾性率（ヤング率）を実施例1と同様の方法で測定した結果を表5に示す。

<比較例26>ハイドロキシアパタイト粉末を、実施例1と同様の方法で成形、焼結することにより、ハイドロキシアパタイト焼結体を得た。

【0029】得られた焼結体の室温での3点曲げ強度および弾性率（ヤング率）を実施例1と同様の方法で測定した結果を表6に示す。

<比較例27～37>実施例7～17において、実施例1で得られた混合粉末（成形直前のもの）の代わりに、ハイドロキシアパタイト粉末を用いた以外は実施例7～17と同様の方法で多孔質のハイドロキシアパタイト焼結体を得た。

【0030】得られた焼結体の室温での3点曲げ強度および弾性率（ヤング率）を実施例1と同様の方法で測定した結果を表6に示す。なお、表3～6に示す測定結果を基に、ピーズ含有量と3点曲げ強度の関係を図1に、ピーズ含有量と弾性率の関係を図2に、3点曲げ強度と弾性率の関係を図3に、それぞれ示す。

【人工関節の作製と評価】実施例1～6および比較例1～2で得られたジルコニア焼結体を用いて、人工股関節用の棒状の骨頭部を作製した。球面部をダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨し、表面粗度を測定したところ、焼結体の平均粒径の大きい比較例2の12Ce-T

(5)

特開平11-228221

10

ZPは、0.5μmRa以上となり、十分な鏡面が得られなかった。これに対し、実施例1～6および比較例1の試料については、いずれも0.1μmRa以下の良好な鏡面が得られた。

【0031】次に、これらの骨頭部を人の体液組成とほぼ同一に調整した80℃の溶液（擬体液液：mmol%濃度でNa<sup>+</sup>142.0、K<sup>+</sup>5.0、Mg<sup>2+</sup>1.5、Ca<sup>2+</sup>2.5、Cl<sup>-</sup>148.0、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>4.2、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>1.0の各イオンを含み、緩衝液としてトリスヒドロキシメチルアミノメタン50.0mmol%、塩酸45.0mmol%を加えた水溶液）に3ヶ月浸漬し、ジルコニアの相変態に関する加速度試験を行った。なお、この溶液は毎日新しいものと交換した。浸漬した後の表面粗さを評価した結果、比較例1の3Y-TZPは、鏡面が失われ、表面粗さも10μmRa以上となり、表面相が正方晶から単斜晶に相転移していることが確認された。これに対し、実施例1～6の試料は、いずれも鏡面を保持しており、表面粗さの変化は全く認められなかった。

20 【人工骨の作製と評価】実施例7～17で得られた多孔質のジルコニア系複合セラミック焼結体を用いて、直径3mmφ、長さ60mmの棒状の人工骨を作製した。なお、これらの人工骨は、その表面をサンドブラストにより粗面化処理した後、プラズマ溶射によりハイドロキシアパタイト層をコーティングすることにより、生体親和性を付与した。コーティング層の厚さは120μmとした。

30 【0032】得られた人工骨を家兔の大腿骨骨髓腔に挿入し、10週間経過した後、大腿骨ごと取り出し、病理観察を行った。その結果、実施例7で得られた弾性率が163GPa、3点曲げ強度が810MPaの多孔質ジルコニア系複合セラミック焼結体を用いて得られた人工骨を埋込んだ大腿骨については、生体骨と人工骨との弾性率の相違に起因すると思われる局所的な生体骨の破壊、さらには人工骨と骨組織の間に一部隙が生じていた。一方、実施例17で得られた弾性率が23GPa、3点曲げ強度が141MPaの多孔質ジルコニア系複合セラミック焼結体を用いて得られた人工骨を埋込んだ場合は、生体骨より低強度であることに起因すると思われる局所的な人工骨の破壊が観察された。なお、実施例8～16で得られた弾性率が134～28GPa、3点曲げ強度が680～170MPaの多孔質ジルコニア系複合セラミック焼結体を用いて得られた人工骨を使用した場合は、生体骨との良好な整合性が得られ、さらに、生体骨組織と連続しており、新生骨が人工骨気孔内に形成していることが認められた。

50 【人工歯根の作製と評価】実施例1で得られたジルコニア系複合セラミック焼結体を用いて、人工歯根（直径4.5mm、全長15mm）を作製し、その骨内埋込部（下部末端から8mm）の表面に、上記人工骨の作製手

(7)

特開平11-228221

11

12

順と同様の方法でハイドロキシアパタイトをコーティングした。コーティング層の厚さは、50  $\mu\text{m}$ とした。

【0033】得られた人工歯根をサル顎骨内に埋込し、経過観察を行った。その結果、手術後、1年を経過した時点で骨内埋込部の動揺もなく、十分な機能を果たしていた。また、病理組織学的観察を行ったところ、骨は人工歯根の埋込部と結合し、十分な固定性が確認され\*

た。一方、比較例としてハイドロキシアパタイトをコーティングしていない人工歯根も同時に埋込したところ、同経過時点で固定は不十分であり、骨内埋込部の動揺をきたした。また、病理組織学的観察では、人工歯根の埋込部に骨との結合は認められなかった。

【0034】

【表1】

例番号	アルミナ含有量 (容積%)	ジルコニア中の添加剤含有量 (モル%)					平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	
		セリア	チタニア	マグネシア	カルシウム	イットリウム	ジルコニア	アルミナ
実施例1	30	10	1	—	—	—	1.4	0.6
実施例2	30	12	0.05	—	—	—	0.9	0.4
実施例3	30	10	1	0.1	—	—	1.4	0.6
実施例4	30	10	1	—	0.1	—	1.4	0.6
実施例5	20	12	0.05	0.05	—	—	0.9	0.4
実施例6	30	12	0.05	—	0.05	—	0.8	0.4
比較例1	—	—	—	—	—	3	0.6	—
比較例2	—	12	—	—	—	—	2.5	—

【0035】

※ ※ 【表2】

例番号	3点曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	珪内アルミナ粒子の割合 (%)	ビッカース硬度 (GPa)	弾性率 (ヤング率) (GPa)	超高温水熱試験 (変化の有無)
実施例1	1150	17.5	2.7	11.5	242	なし
実施例2	1250	11.5	2.6	12.0	245	なし
実施例3	1100	17.7	3.4	11.2	238	なし
実施例4	1066	18.0	3.4	11.3	240	なし
実施例5	1120	14.6	2.7	10.8	225	なし
実施例6	1130	12.1	2.5	12.0	245	なし
比較例1	1080	5.0	—	12.0	265	あり
比較例2	450	20.0	—	8.9	195	なし

【0036】

【表3】

(8)

特開平11-228221

13

例番号	ビーズ含有量 (容積%)	3点曲げ強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
実施例 1	0	1150	242
実施例 7	10	810	163
実施例 8	15	680	134
実施例 9	20	571	110
実施例 10	25	479	90
実施例 11	30	402	74
実施例 12	35	338	61
実施例 13	40	284	50
実施例 14	45	238	41
実施例 15	50	200	34
実施例 16	55	170	28
実施例 17	60	141	23

【0037】

【表4】

14

例番号	ビーズ含有量 (容積%)	3点曲げ強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
比較例 1	0	1080	205
比較例 3	10	593	138
比較例 4	15	430	113
比較例 5	20	325	93
比較例 6	25	241	76
比較例 7	30	179	63
比較例 8	35	132	53
比較例 9	40	98	42
比較例 10	45	73	35
比較例 11	50	54	28
比較例 12	55	40	23
比較例 13	60	30	18

【0038】

【表5】



15

例番号	ビーズ含有量 (容積%)	3点曲げ強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
比較例 14	0	400	380
比較例 15	10	209	256
比較例 16	15	151	210
比較例 17	20	103	172
比較例 18	25	79	142
比較例 19	30	57	116
比較例 20	35	41	95
比較例 21	40	30	78
比較例 22	45	21	64
比較例 23	50	16	53
比較例 24	55	11	43
比較例 25	60	8	36

【0039】

【表6】

(9)

特開平11-228221

16

例番号	ビーズ含有量 (容積%)	3点曲げ強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
比較例 26	0	120	100
比較例 27	10	60	67
比較例 28	15	42	55
比較例 29	20	30	45
比較例 30	25	21	37
比較例 31	30	15	31
比較例 32	35	10	25
比較例 33	40	7	21
比較例 34	45	5	17
比較例 35	50	4	14
比較例 36	55	3	11
比較例 37	60	2	9

【0040】

【発明の効果】本発明に係る生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体は、従来のイットリア系安定化正方晶ジルコニア（Y-TZP）と同等の強度、硬度を有し且つ Y-TZP よりも高靱性であるため充分な機械的特性を有するとともに、生体内の湿潤環境下においても相転移による強度低下等の特性劣化が生じない優れた特徴を有する。そのため、本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体は、生体骨に近い弾性率まで多孔質化しても生体骨以上の強度が得られる。また、生体親和性を有する無機材料で表面を被覆することにより、生体親和性を付与することが可能である。

【0041】したがって、本発明の生体用ジルコニア系複合セラミック焼結体は、人工関節、人工骨、人工歯根等の生体用各種インプラント材料等に好適に使用できる優れた生体用無機材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、7～17、比較例1、3～37の焼結体について、ビーズ含有量と3点曲げ強度の関係を示すグラフ。

【図2】実施例1、7～17、比較例1、3～37の焼結体について、ビーズ含有量と弾性率の関係を示すグラフ。

【図3】実施例1、7～17、比較例1、3～37の焼結体について、3点曲げ強度と弾性率の関係を示すグラフ。

(10)

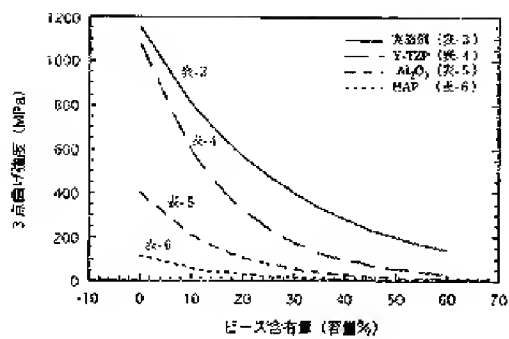
特開平11-228221

17

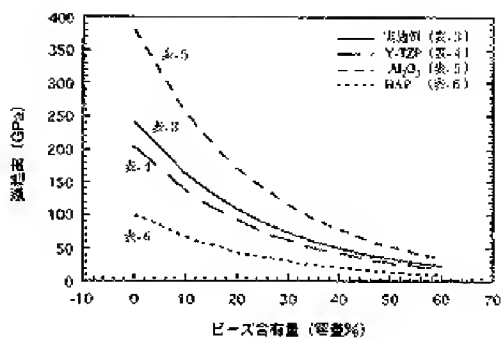
18

フ。

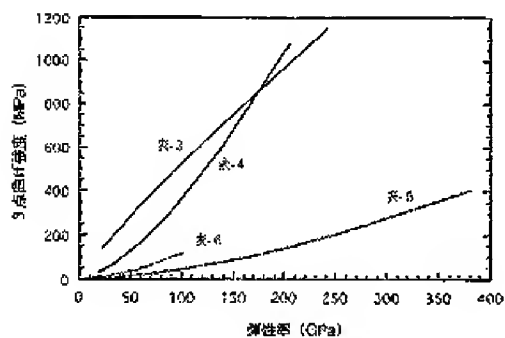
【図1】



【図2】



【図3】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228221

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
// A61C 8/00  
A61L 27/00

(21)Application number : 10-027630

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD

(22)Date of filing : 09.02.1998

(72)Inventor : NAWA MASAHIRO

(54) ZIRCONIA-BASED COMPOSITE CERAMIC SINTERED COMPACT FOR BIOLOGICAL  
USE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject sintered compact with excellent mechanical properties, causing no deterioration of its characteristics even under wet circumstances in vivo by mutual dispersion of 1st phase consisting of zirconia grains containing both ceria and titania as stabilizer and consisting mainly of tetragonal and 2nd phase consisting of alumina grains.

**SOLUTION:** This composite ceramic sintered compact stable even in vivo and having adequate mechanical properties by mutual dispersion of 1st phase consisting of zirconia grains containing ceria and titania as stabilizer at 8-12 mol.% or so and at 0.02-4 mol.% or so, respectively, and containing  $\geq 90$  vol.% of tetragonal and 2nd phase consisting of alumina grains; wherein it is preferable that the 1st phase is also incorporated with about 0.01-0.1 mol.% of magnesia or calcia in order to contributing to higher mechanical strength and higher toughness of this sintered compact, and part of the above alumina grains is made to exist in the zirconia grains. Further, it is preferable that this sintered compact is made porous to reduce its elastic modulus to  $\leq 150$  GPa for biological use and its flexural strength is brought to  $\geq 170$  MPa.